

11.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-379729
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-379729]

出願人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

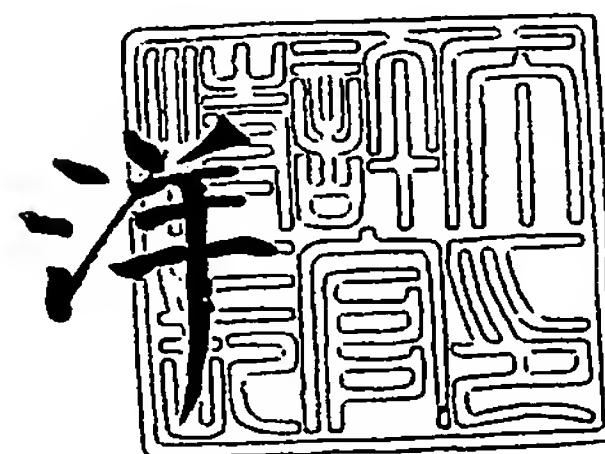
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-311709

【書類名】 特許願
【整理番号】 2036450090
【提出日】 平成15年11月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 脇田 尚英
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電子機能材料と前記電子機能材料を少なくとも配向させるマトリクス材料とを含めて混合し準備する混合材料準備工程と、前記混合材料を配向処理させる配向処理工程と、配向処理された前記混合材料の中の少なくとも前記マトリクス材料を除去するマトリクス材料除去工程とを有する電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 2】

前記電子機能材料は、少なくとも有機半導体化合物を含む材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 3】

前記電子機能材料は、少なくともナノチューブを含む材料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 4】

前記混合材料準備工程は、前記混合材料を含んだ混合材料層を形成する混合材料層形成工程を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 5】

前記配向処理工程は、延伸、ずれ変形および液晶配向の少なくともいずれかの方法により前記混合材料を配向処理する工程であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 6】

前記マトリクス材料除去工程は、加熱およびエッチングの少なくともいずれかの方法により前記マトリクス材料を昇華除去あるいは溶解除去する工程であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 7】

前記マトリクス材料は、紫外線露光あるいは電子ビーム照射後、加熱ベークにより単量化し昇華現像される熱現像型のレジスト材料を少なくとも含むことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 8】

前記マトリクス材料は、感光性のポリフタルアルデヒド系材料を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電子機能材料の配向処理方法を利用して電子機能材料薄膜を形成することを特徴とする電子機能材料薄膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電子機能材料薄膜の製造方法を利用して形成することを特徴とする電子機能材料薄膜。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の電子機能材料薄膜が、少なくとも半導体層であることを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の薄膜トランジスタの製造方法を利用して形成することを特徴とする薄膜トランジスタ。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子機能材料の配向処理方法と薄膜トランジスタ

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体やナノチューブなどの電子機能材料を配向させる配向処理方法およびその配向処理方法により形成した半導体層を有する薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体などからなる有機系の電子機能材料を用いることで、シリコンを用いた高温プロセスで必要とされる高コストの設備を準備することなく、室温かそれに近い低温でのプロセスで、半導体の性質を示す有機化合物からなる有機半導体を利用した有機半導体薄膜トランジスタ（有機TFT）、有機電界発光素子（有機EL）などの薄膜デバイスなどを実現できる可能性がある。また、上記薄膜デバイスなどを形成する基板として、機械的フレキシビリティがあり、しなやかな性質を有するプラスチック基板や樹脂フィルムなどを使用すれば、シートライクあるいはペーパーライクなディスプレイや電子機器などを実現できる可能性がある。

【0003】

従来の有機系の電子機能材料技術の1つとして、ポリチオフェン系などの高分子系有機半導体材料など、特に、分子性結晶を除いた有機化合物からなる有機半導体は、 $0.003 \sim 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という依然として低いキャリア移動度であり、実用的ではない。また、ペンタセンなどの低分子系有機半導体材料などにおいて、約 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ というキャリア移動度が得られているが、これらの有機半導体を少なくとも半導体層として使う薄膜トランジスタを実現するためには、さらにそのキャリア移動度を向上させる必要がある。

【0004】

一方、ナノ構造からなるナノチューブ（NT）、特にカーボン（C）から作成された無機系の電子機能材料であるカーボンナノチューブ（CNT）は、導電性が非常に良好で、機械的強度が高く化学的熱的にもたいへん安定しており、昨今多くの研究がなされている。カーボンナノチューブは、ナノメートルオーダーである極小の直径と、ミクロンオーダーの長さを有していて、アスペクト比が非常に大きく、理想的な1次元システムに限りなく近い。カーボンナノチューブには、分子構造の対象性により直径と螺旋度に応じて、高電気伝導率を有する金属性、または直径に反比例する大きさのバンドギャップを有する半導体性の性質を有するものが作成される。通常、カーボンナノチューブは、その合成の際に上記金属性のものと半導体性のものが、例えば約1:2などの比率で含まれたカーボンナノチューブ混合物として作成される。従って、少なくともカーボンナノチューブを上記薄膜トランジスタの半導体層として利用する場合には、半導体性のものを使用する必要がある。その半導体性のカーボンナノチューブを半導体層として形成した薄膜トランジスタは、チャンネルのキャリア移動度が大きく、 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ というたいへん高い値が得られている。

【0005】

上記のような高い値のキャリア移動度を有する半導体性のカーボンナノチューブを使用した従来の技術として、直径約 1.6 nm のカーボンナノチューブを配置し、約 1.6 nm の厚さの半導体層を形成するナノチューブ型の薄膜トランジスタの研究が報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0006】

図6は、従来例のカーボンナノチューブを半導体層として使用した薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。非特許文献1によれば、図6に示すように、薄膜トランジスタ60は、ゲート電極を兼ねるドーパされたシリコン基板61上に、酸化シリコンからなる厚さ 140 nm のゲート絶縁膜62を形成し、さらに、金（Au）によってソース電極64、ドレイン電極65をゲート絶縁膜62上に対向して形成配置している。半導体層

として、ゲート絶縁膜62上に、ソース電極64、ドレイン電極65にまたがって、直径1.6nmの半導体性のカーボンナノチューブ63を、原子間力顕微鏡(AFM)のマニピレーターを操作することによって配置形成している。このようにして、無機系の電子機能材料であるカーボンナノチューブ63を半導体層として使用した薄膜トランジスタ60としている。

【0007】

しかし、非特許文献1の技術によって、形状が極小のTFT上において、原子間力顕微鏡(AFM)のマニピレーターを操作することにより、上記無機系の電子機能材料であるナノ構造のカーボンナノチューブを配向配列させて固定することは、製造プロセス上、実際には困難である。さらに、プラスチック基板のようなしなやかなフレキシブル基板上で、ナノチューブからなる半導体層を形成する上記プロセスを進めることは困難である。

【0008】

このように、電子機能材料の配向処理方法として、略一次元形状のナノチューブの分子を上記AFMなどの配向操作手段により、基板上で1本ずつ配列させるような配向処理方法は製造上、実用的ではない。

【0009】

また、カーボンナノチューブを配向させる別の従来技術として、ポリオレフィンやポリエステルなどの高分子とカーボンナノチューブを混合し、混合物を延伸してカーボンナノチューブを配向させ、上記高分子材料を強化している(例えば、特許文献1参照)。

【0010】

しかし、上記特許文献1の従来技術を使い、電子機能材料であるカーボンナノチューブと高分子材料などの配向材料とを混合し、その高分子材料を配向処理により配向させることによって電子機能材料であるナノチューブを配向させても、配向材料である高分子材料がカーボンナノチューブ分子の間に残滓として残ったままとなり、電子機能材料としての特性が低下するという問題があった。

【0011】

そのためには、電子機能材料である有機半導体やナノチューブなどの分子を、簡便な配向処理方法によって、所定方向により配向させて並ばせ、かつその電子機能材料の本来の特性を引き出してより向上させることにより、電子やホールの流れをより滑らかにさせ、キャリア移動度などの電気特性をより向上させる必要がある。

【0012】

電子機能材料分子をより良好に配向させ、かつ少なくとも使用する電子機能材料が本来有する電気特性を高度に向上させることが可能な電子機能材料の簡便な配向処理方法と、その配向処理方法を利用して特性を向上させた導電性薄膜あるいは半導体層などの電子機能材料薄膜の実現と、これらを利用した微小な薄膜トランジスタや、これらを使用した高精度ペーパーライクディスプレイ、超小型電子機器などが望まれている。

【非特許文献1】Ph. Avouris 他、Applied Surface Science 141 (1999) p. 201-209

【特許文献1】特表2002-544356号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

非特許文献1では、薄膜トランジスタにおいて、キャリア移動度が大きい値を有するナノチューブからなる半導体層を配置形成して構成している。しかし、その半導体層の形成において、原子間力顕微鏡(AFM)を使用した配向操作手段によって、形状が極小のTFT上において、ナノ構造をしているナノチューブを配向配列させて固定することは、製造プロセス上困難であり、さらにプラスチック基板のようなしなやかな基板上において、ナノチューブだけからなる半導体層形成プロセスを進めることは困難であるという問題があった。

【0014】

また、特許文献1によれば、ナノチューブなどの電子機能材料分子を従来の配向処理によって配向させても、配向処理に必要なだが特性向上には不要な材料が電子機能材料分子の間に残滓として残り、電子機能材料薄膜としての特性を低下させるという問題があった。

【0015】

本発明は、このような問題に鑑みなされたもので、電子機能材料分子とマトリクス材料分子を混合してより良好に配向させ、かつ電子機能材料を配向させるマトリクス材料分子を除去することにより、さらに特性を向上させる電子機能材料の簡便な配向処理方法と、その配向処理方法を利用して特性を向上させた電子機能材料薄膜の実現と、これらを半導体層として利用した薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。

【0017】

すなわち、本発明の電子機能材料の配向処理方法は、電子機能材料とこれを少なくとも配向させるマトリクス材料とを混合し準備する混合材料準備工程と、混合材料を配向処理させる配向処理工程と、配向処理された混合材料の中の少なくともマトリクス材料を除去するマトリクス材料除去工程とを有することを要旨とする。具体的には、電子機能材料は、少なくとも有機半導体化合物を含む材料であることを特徴とするものである。また、さらに具体的には、電子機能材料は、少なくともナノチューブを含む材料であることを特徴とするものである。

【0018】

これにより、有機半導体やナノチューブなどを少なくとも含む電子機能材料の分子をより良好に配向させ、かつその電子機能材料分子の間に存在するマトリクス材料分子を除去することにより、少なくとも使用する電子機能材料が本来有する特性をより向上させることを簡便に可能とさせる電子機能材料の配向処理方法とすることができる。

【0019】

また、具体的には、混合材料準備工程は、混合材料を含んだ混合材料層を塗布形成する混合材料層形成工程を有することを特徴とするものである。また、具体的には、配向処理工程は、延伸、ずれ変形および液晶配向の少なくともいずれかの方法により混合材料を配向処理する工程であることを特徴とするものである。また、さらに具体的には、マトリクス材料除去工程は、加熱およびエッチングの少なくともいずれかの方法によりマトリクス材料を昇華除去あるいは溶解除去する工程であることを特徴とするものである。また、望ましくは、マトリクス材料は、紫外線露光あるいは電子ビーム照射後、加熱ベークにより単量化し昇華現像される熱現像型のレジスト材料を少なくとも含むことを特徴とするものである。また、さらに望ましくは、マトリクス材料は、感光性を有するポリフタルアルデヒド系材料を含むことを特徴とするものである。

【0020】

また、本発明の電子機能材料薄膜の製造方法は、上記の電子機能材料の配向処理方法を利用して電子機能材料薄膜を形成することを特徴とするものである。また、具体的には本発明の電子機能材料薄膜は、上記電子機能材料薄膜の製造方法を利用して形成することを特徴とするものである。また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、上記電子機能材料薄膜が少なくとも半導体層であることを特徴とするものである。また、具体的には本発明の薄膜トランジスタは、上記薄膜トランジスタの製造方法を利用して形成することを特徴とするものである。

【0021】

これにより、本発明の電子機能材料薄膜やこれを半導体層として使用する薄膜トランジスタは、その電子機能材料薄膜や半導体層内部の材料分子をより良好に配向させ、かつ電子機能材料の間に存在する不要なマトリクス材料分子を除去するという簡便な方法により、電子機能材料の本来の特性を保持した電子機能材料薄膜あるいは半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができる。また、これにより微小な形状の薄膜トランジスタを使

用して、高精細な画像表示装置、微細な半導体回路装置、超小型の電子機器とすることができる。

【0022】

なお、以上に述べた各構成は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【発明の効果】

【0023】

以上のように、本発明の電子機能材料の配向処理方法は、有機半導体やナノチューブなどの電子機能材料の分子をより良好に配向させ、かつ電子機能材料を配向させる材料分子を除去することにより、少なくとも使用する電子機能材料としての特性をより向上させ、良好な特性の電子機能材料薄膜を簡便に得ることを可能とさせる電子機能材料の配向処理方法とすることができる。

【0024】

また、本発明の電子機能材料の配向処理方法により、電子機能材料の分子をより良好に配向させ、かつその電子機能材料分子の間に存在する不要な材料分子を除去するので、これを利用して形成した電子機能材料薄膜や半導体層は、電子機能材料としての本来の特性を有し、これら電子機能材料薄膜あるいは半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、以下で説明する図面において、同一要素については同じ番号を付している。

【0026】

図1は、本発明の電子機能材料の配向処理方法の一例を示すフローチャート図である。図1有機半導体層などの電子機能材料薄膜は以下の工程を含んだ方法により作成される。図1において、電子機能材料の配向処理方法は、まず、電子機能材料と、配向させる後述するマトリクス材料とを混合する混合材料準備工程により、あるいは上記混合された混合材料を準備する混合材料準備工程により、電子機能材料とマトリクス材料とを混合する。また、材料を混合しやすいように水あるいは有機溶媒などと混合してもよい。

【0027】

上記において、マトリクス材料は、上記混合された電子機能材料を所定の方に配向させる時に少なくとも必要な材料であり、電子機能材料分子を略マトリクス的に絡ませて配置させて並ばせるが、一方、それが残ると電子機能材料薄膜としての特性を低下させる材料でもある。

【0028】

また、電子機能材料としては、有機材料系の有機半導体化合物や、無機材料系のナノチューブなどの、電子やホールを良好に輸送できる電子機能材料を使用できる。また、電子機能材料として、有機材料系の有機半導体化合物と無機材料系のナノチューブを混合した複合系電子機能材料なども使用できる。

【0029】

また、上記混合材料準備工程において準備された混合材料を、印刷、スピンコート、射出、注入、インクジェット、吹き付け方法などによる混合材料層形成工程により、例えば基板上に、電子機能材料とマトリクス材料とが混合された混合材料を含んだ混合材料層を形成する。

【0030】

そして、上記混合材料準備工程によって、混合材料を形成した混合材料層を、配向処理工程により所定のほぼ一定の方に配向させる。配向処理工程は、上記形成される混合材料層が樹脂フィルムのようなものであれば、上記混合材料層を延伸させることにより、すなわち混合材料層の中のマトリクス材料分子をほぼ一定の方に面内で延伸させることにより、内部の電子機能材料分子は、配向したマトリクス材料分子と並んでほぼ所定の方

に配列配向する。また、必要であればロールコーターなどにより、ずれ変形を掛けながら配向させてもよい。また、混合材料層が液体状のものであれば、上記混合材料層を形成するとともに配向させることが可能な液晶配向処理方法により、液晶性のマトリクス材料を少なくとも含んだ混合材料層を配向させる。この場合、マトリクス材料を配向させるには少なくとも含んだ混合材料層を配向させる。この場合、マトリクス材料を配向させるには、上記基板表面上に、例えばポリイミド配向膜のような配向膜を形成し、これを配向処理しておく必要がある。

【0031】

次に、マトリクス材料除去工程により、配向処理工程によって配向処理された混合材料層の中の少なくともマトリクス材料を除去する。マトリクス材料除去工程は、混合材料層を加熱（ベーキング）あるいはエッチングなどの方法によって、電子機能材料を配向させるが薄膜特性確保には不要な材料であるマトリクス材料を、昇華あるいは溶解させることにより除去する工程である。マトリクス材料を加熱して昇華させる場合には、熱現像が可能でマトリクス材料である必要がある。また、エッチングして溶解除去する場合には、マトリクス材料を溶解して除去することが可能な現像液が必要となる。

【0032】

上記の工程を経て、マトリクス材料を除去し、電子機能材料を所定の方向に配向させた電子機能材料薄膜を形成する。

【0033】

なお、図1の電子機能材料の配向処理方法を示すフローチャート図の工程の順序や時系列は、変更があってもよく、また、他に必要な工程が付加されていてもよい。

【0034】

本発明による電子機能材料の配向処理方法により、有機半導体やナノチューブなどを少なくとも含む電子機能材料の分子をより良好に配向させ、かつ配向させた電子機能材料分子の間に存在するマトリクス材料分子を除去するという簡便な方法により、少なくとも使用する電子機能材料としての特性をほとんど確保する電子機能材料薄膜を簡便に得ることが可能になる。

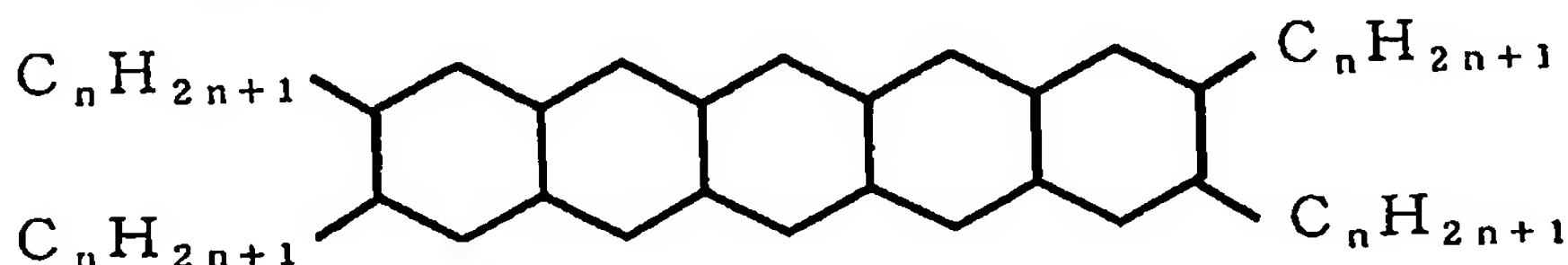
【0035】

（実施の形態1）

図2は、本発明の実施の形態1の電子機能材料薄膜の作成工程を示す概念図である。以下、図1において説明したフローチャート図を参照しながら、図2において、具体的に、図1の混合材料例えば有機半導体層である電子機能材料薄膜1の作成について説明する。図1の混合材料例えば有機半導体化合物の（化1）に示すペンタセンと、下記マトリクス材料とを、混合比約1：1で混合し、有機半導体化合物とマトリクス材料との混合材料を準備する。具体的には、例えば、ペンタセンは、（化1）において、置換アルキル基を有し、望ましくは少なくとも $n=1\sim5$ の置換アルキル基を有し、有機溶媒に溶解するようにさせたものを使用する。

【0036】

【化1】

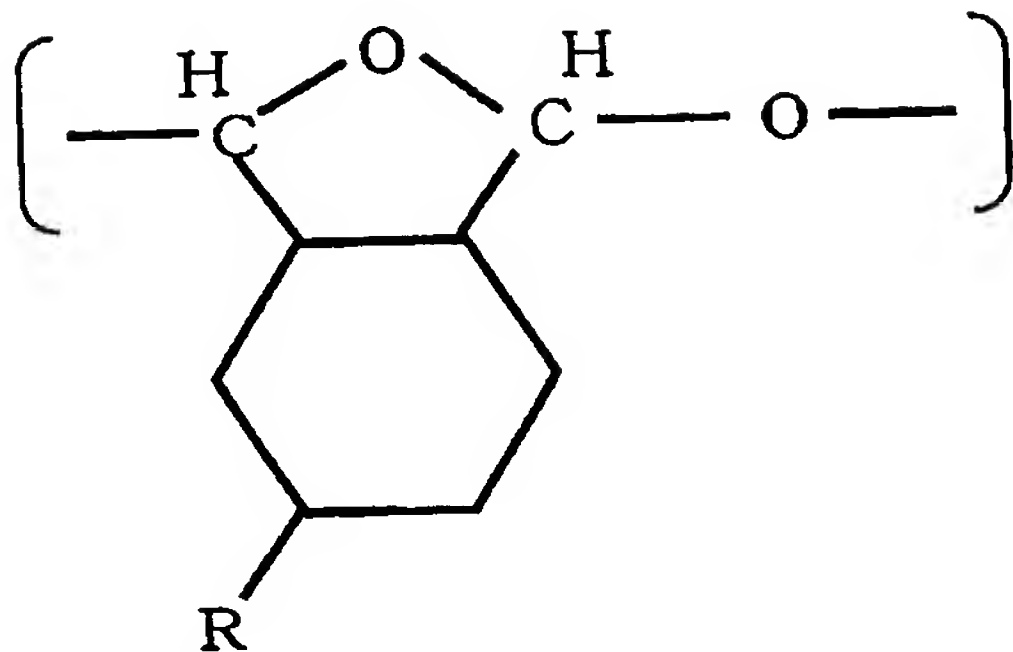


【0037】

また、マトリクス材料は、シクロヘキサノン中に（化2）に示すポリフタルアルデヒド系のレジスト材料である、PCPA（ $R=C1$ ）あるいはPBPA（ $R=Br$ ）と、感光性を有するように例えば（化3）に示す光開始剤であるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩を数%添加して混合したものである。この添加剤以外に必要な応じて増感剤などを混合してもよい。また、材料を混合し易いように、他の有機溶媒を必要に応じて加えてもよい。

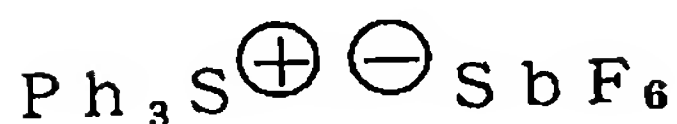
【0038】

【化2】



【0039】

【化3】



【0040】

図2(a)において、上記混合材料準備工程で準備した混合材料を、混合材料層形成工程により、間隙を挟んで対向させた電極6、7を形成した基板2上にスピンコートなどの方法により約 $1\mu\text{m}$ の厚みに塗布し、摂氏約 100 度で仮ベーキングして有機溶媒を蒸発させ、マトリクス材料4と有機半導体化合物5とを含んだ混合材料層3を形成する。

【0041】

図2(b)において、上記により形成された混合材料層3を、ロールコーター9によりずれ応力(シヤー)を掛けて所定方向にずれ変形させる。また、上記により形成された混合材料層3を水平に互いに反対方向にほぼ一定の力で引っ張ることにより、マトリクス材料4を延伸させてもよい。図1、図2(b)に示す配向処理工程により、(化2)に示すポリフタルアルデヒド系レジスト材料のマトリクス材料4の分子が、所定方向に延伸されて配向配列すると同時に、マトリクス材料4の配向した分子に取り囲まれた(化1)に示すペンタセンからなる有機半導体化合物5も、マトリクス材料4の分子とほぼ並んで所定方向に配向配列する。

【0042】

図2(c)において、上記のように配向させた混合材料層3に、波長 254nm 、 $0.38\text{mJ}/\text{m}^2$ の弱い強度の紫外線(UV)を照射露光する。あるいは、同じレベルの電子ビームエネルギーを照射する。なお、上記マトリクス材料4は、上記紫外線照射下で自己現像をしない材料としているが、若干の自己現像が発生しても構わない。

【0043】

図2(d)において、紫外線照射された混合材料層3を、摂氏約 160 度で2分間、加熱ベーキングする。混合材料層3の中の配向したポリフタルアルデヒド系レジスト材料からなるマトリクス材料4は、紫外線照射されて加熱されることにより、単量化(モノマー化)してモノマーアルデヒドに戻り、基板2から昇華揮発する熱現像を起こす。図1、図2(d)に示すマトリクス材料除去工程により、マトリクス材料4は有機半導体化合物5を配向させるが、膜としての特性保持には不要な材料として除去される。所定方向に配向した少なくとも有機半導体化合物5の層が基板2上に残り、有機半導体層からなる電子機能材料薄膜1が形成される。上記で、所定方向に配向した有機半導体化合物5の分子は、加熱ベークにより互いに緊密に詰め込まれ(パッキングされ)、厚みが約 $0.5\mu\text{m}$ となって、強固でほぼペンタセンばかりからなる有機半導体膜である電子機能材料薄膜1が形成される。

【0044】

上記において、マトリクス材料はモノマー化して昇華揮発することで基板から除去され

るので、現像装置には除去された上記材料分子を取り除く機能を付加しておく方が望ましい。

【0045】

上記で、マトリクス材料として、光開始剤を添加することで感光性を有するようにしたポリフタルアルデヒド系材料を使用して説明したが、熱現像型で加熱によりモノマー化して昇華する型の感光性レジスト材料であればよく、好ましくはほぼ棒状の化合物分子からなる昇華性の熱現像型感光性レジスト材料が望ましい。

【0046】

また、上記で、マトリクス材料として、紫外線照射露光後、加熱ベーキングすることで熱現像できるとして説明したが、ポリフタルアルデヒドにオニウム塩を添加したレジストなどは、室温で解重合を起こす材料であり、本発明におけるマトリクス材料として、紫外線照射露光後、加熱ベーキングなしで現像できるこれらの自己現像レジストも同様に使用できる。

【0047】

また、有機半導体化合物とマトリクス材料の混合比率を約 1 : 1 として説明したが、所望の特性に応じた他の混合比率でもよい。

【0048】

また、混合材料への紫外線照射条件や加熱条件は材料に対して適切な条件で行えば構わない。

【0049】

上記で、有機半導体化合物としてペンタセンを使用して説明したが、テトラセン、チオフェンオリゴマ誘導体、フェニレン誘導体、フタロシアニン化合物、ポリアセチレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、シアニン色素などの有機半導体化合物でもよく、またこれらの材料に限定されるものではない。

【0050】

上記では、電子機能材料として、有機材料系の有機半導体化合物を使用するとして説明したが、有機材料系の有機半導体化合物と無機材料系のナノチューブを混合した複合系電子機能材料なども使用できる。

【0051】

また、上記混合材料準備工程における混合材料層形成工程において、準備された混合材料をスピコートして混合材料層を形成するとして説明したが、印刷、射出、注入、インクジェット、吹き付け方法などの方法により、電子機能材料とマトリクス材料とが混合された混合材料を含んだ混合材料層を形成してもよい。

【0052】

実験の結果では、上記のように形成した有機半導体層である電子機能材料薄膜 1 は、キャリア移動度が約 $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ という高い値を得た。これは、当該有機半導体化合物分子を分子レベルで良好に配向させて電荷輸送状態を向上させた材料とほぼ同じレベルの高い特性であった。

【0053】

これに対して、従来の方法により、ペンタセン有機半導体化合物を使って形成した、配向度が低く残滓が残った状態の電子機能材料薄膜は、キャリア移動度が約 $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ という低い値であった。

【0054】

上記により、本発明の電子機能材料薄膜は、有機半導体化合物分子をより良好に配向させ、かつその有機半導体化合物分子の間に存在する不要なマトリクス材料分子を除去するので、有機半導体化合物を利用して形成した本発明の電子機能材料薄膜は、半導体層として当該電子機能材料を使用した高い特性を有することができる。

【0055】

また、マトリクス材料として、加熱ベーキングで昇華除去できる熱現像型のレジスト材料を使用して乾式エッチングをするので、基板上に残った電子機能材料である有機半導体

化合物分子の配向性が乱れることがほとんどなく、良好な特性を有する半導体層を得ることが可能となる。

【0056】

(実施の形態2)

図3は、本発明の実施の形態2の電子機能材料薄膜の作成工程を示す概念図である。図2と異なるのは、少なくとも電子機能材料がカーボンナノチューブ材料であることである。カーボンナノチューブは、半導体性のカーボンナノチューブで、長さ約1～3 μm 、直径1～5nmのもので、混合系のカーボンナノチューブ材料から選別されたものである。なお、使用するカーボンナノチューブは、上記形状の範囲外のものを使用しても構わない。

【0057】

図3(a)において、半導体性のカーボンナノチューブ材料15と、図2で説明した(化3)に示す光開始剤を添加して感光性を有するようにした、(化2)に示すポリフタルアルデヒド系のレジスト材料からなるマトリクス材料4とを、混合比約0.5:1で混合した混合材料を準備する。必要に応じて有機溶媒を混合してよい。混合材料層形成工程により、間隙を挟んで対向させた電極6、7を形成した基板2上にスピコートなどの方法により上記混合材料を約0.5 μm の厚みに塗布し、摂氏約100度で仮ベーキングし、混合材料層13を形成する。

【0058】

図3(b)において、上記により形成された混合材料層13を、ロールコーター9によりずれ変形を掛けてマトリクス材料4を変形させる。図1、図3(b)に示す配向処理工程により、(化2)に示すポリフタルアルデヒド系レジスト材料のマトリクス材料4の分子が、所定方向に延伸されて配向配列すると同時に、マトリクス材料4の配向した分子に取り囲まれた半導体性のカーボンナノチューブ材料15も、マトリクス材料4の分子とほぼ並んで所定方向に配向配列する。

【0059】

図3(c)において、上記のように配向させた混合材料層13に、波長254nm、0.38mJ/m²の比較的弱い強度の紫外線(UV)を照射露光する。

【0060】

図3(d)において、紫外線照射された混合材料層13を、摂氏約160度で2分間、加熱ベーキングする。混合材料層13の中の配向したポリフタルアルデヒド系レジスト材料からなるマトリクス材料4は、紫外線照射されて加熱されることにより単量化してモノマーアルデヒドに戻り、基板2から昇華揮発する熱現象を起こす。図1、図3(d)に示すマトリクス材料除去工程により、マトリクス材料4は半導体性のカーボンナノチューブ材料15を配向させるが、カーボンナノチューブ以外の不要な材料として除去される。所定方向に配向した少なくとも半導体性のカーボンナノチューブ材料15が基板2上に残り、半導体性のカーボンナノチューブ材料15からなる電子機能材料薄膜11が形成される。上記で、所定方向に配向した半導体性のカーボンナノチューブ材料15は、加熱ベーキングにより緊密に詰め込まれ、良好な特性を有するナノチューブ半導体層である電子機能材料薄膜11が形成される。

【0061】

実験の結果では、上記のように形成した半導体性のカーボンナノチューブの半導体層である電子機能材料薄膜11は、キャリア移動度が約1000cm²/Vsという高い値を得た。これは、当該半導体性のカーボンナノチューブを配向させて電荷輸送状態を向上させた材料とほぼ同じレベルの高い特性であった。

【0062】

これに対して、従来の方法により、当該半導体性のカーボンナノチューブを使って形成した、配向度が低く残滓が残った状態の電子機能材料薄膜は、キャリア移動度が約200cm²/Vsという低い値であった。

【0063】

上記により、本発明の電子機能材料薄膜は、半導体性のカーボンナノチューブ分子をより良好に配向させ、かつその半導体性のカーボンナノチューブ分子の間に存在する不要なマトリクス材料分子を除去するので、半導体性のカーボンナノチューブを利用して形成した本発明の電子機能材料薄膜は、半導体層として当該電子機能材料を使用した本来の高い特性を有することができる。

【0064】

上記において、カーボンナノチューブとマトリクス材料の混合比率を約0.5:1として説明したが、所望の特性に応じた他の混合比率でもよい。

【0065】

また、混合材料への紫外線照射条件や加熱条件は材料に適切な条件で行えば構わない。

【0066】

また、上記において、マトリクス材料として、感光性を有するようにしたポリフタルアルデヒド系材料を使い、熱現像型の加熱により昇華する感光性レジスト材料を使用すると説明したが、マトリクス材料として、エッチング現像液で現像することができるエッチング現像型の感光性レジストを使用しても同様に実施可能である。この場合には、マトリクス材料はエッチング現像液により溶解除去される。

【0067】

上記では、電子機能材料として、無機材料系のカーボンナノチューブを使用するとして説明したが、電子機能材料として、他の無機材料系半導体材料を用いても構わない。

【0068】

また、上記では、電子機能材料として、無機材料系のカーボンナノチューブを使用するとして説明したが、有機材料系の有機半導体化合物と無機材料系のナノチューブとを混合した複合系電子機能材料などを用いても同様に実施が可能である。

【0069】

実施の形態1、2により、本発明の電子機能材料薄膜は、これを形成する有機半導体化合物あるいはナノチューブなどの電子機能材料の分子を良好に密に配向させてその充填密度を向上させることにより、電子機能材料分子間の電子的な接合点密度を高くでき、電子機能材料薄膜の電気伝導率やキャリア移動度をさらに向上でき、優れた電気特性を持つ電子機能材料薄膜である導電性薄膜あるいは半導体層として用いることができ、薄膜トランジスタ、微小回路デバイスや高性能電子デバイス部品の製作に利用することができる。

【0070】

(実施の形態3)

図4は、本発明の実施の形態3の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。図4に示す薄膜トランジスタ20において、基板2上に、金などによりゲート電極25を薄膜作成技術、フォトリソ技術、リフトオフ技術などによってボトムにパターン形成する。そして、ゲート電極25上にこれをカバーするよう、酸化シリコンなどによるゲート絶縁膜23を形成する。次に、ゲート絶縁膜23の上にゲート電極25を挟んで対向した形で、ソース電極26、ドレイン電極27を金などの電極材料によりパターン形成する。

【0071】

次に、実施の形態2の図3で説明した電子機能材料薄膜11である有機半導体層を、ソース電極26、ドレイン電極27をカバーして、ゲート絶縁膜23の上に以下の如く形成し、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ20として構成する。保護膜などは簡便のために図示していない。

【0072】

図4(a)における薄膜トランジスタ20の構成において、半導体層としての電子機能材料薄膜11である有機半導体層21は上述した実施の形態2と同じように形成される。すなわち、相対して設けたソース電極26、ドレイン電極27の少なくとも一部と間隙を覆って、少なくともチャネル(図示省略)を形成する位置のゲート絶縁膜23の表面に、以下の混合材料を塗布する。混合材料は、電子機能材料である(化1)に示すペンタセンからなる有機半導体化合物と、(化3)に示す光開始剤を数%添加し、感光性を有するよ

うにした(化2)に示すポリフタルアルデヒド系のレジスト材料からなるマトリクス材料とを、混合比約1:1で混合したものである。そして、図4(a)において、上記マトリクス材料4と有機半導体化合物5との混合材料を、スピンコートや印刷、インクジェットなどの方法により約 $1\mu\text{m}$ の厚みで、ソース電極26、ドレイン電極27の少なくとも一箇所にまたがってゲート絶縁膜23の表面に塗布し、摂氏約100度で仮ベーキングし、混合材料層3が形成される。上記により形成された混合材料層3を、ロールコーター(図示省略)などにより所定の方向に、例えば、ソース電極26、ドレイン電極27の方向に、ずれ応力を掛けてずれ変形させる。

【0073】

そして、図4(a)において、上記混合材料層3に紫外線照射(UV照射)し、図4(b)において、摂氏約160度で2分間、加熱ベーキングする。混合材料層の中の配向したマトリクス材料4は、紫外線照射されて加熱されることにより単量化してモノマーに戻り、熱現像により昇華揮発し、除去される。すなわち、マトリクス材料除去工程により、マトリクス材料4は有機半導体化合物5を配向させるが、有機半導体層としての特性保持には不要な材料として除去される。

【0074】

図4(b)において、所定の方向に配向した少なくとも有機半導体化合物5の分子層がゲート絶縁膜23およびソース電極26、ドレイン電極27上に残り、電子機能材料薄膜11である有機半導体層21として形成され、これを半導体層とした薄膜トランジスタ20が形成構成される。

【0075】

これにより、上記有機半導体層は、有機半導体化合物の分子を良好に配向させて電荷輸送の性能を高めていて、かつ配向させた有機半導体化合物分子の間にある不要なマトリクス材料分子を除去した有機半導体層としている。このように形成された有機半導体層は、有機半導体材料として本来有する特性をさらに向上させ、高い特性の半導体層として構成される。

【0076】

実験の結果、本実施の形態3において、薄膜トランジスタ20は、半導体層として、配向秩序度を向上させ、かつ配向させるために必要であったマトリクス材料4を除去した有機半導体層21を形成することにより、薄膜トランジスタ20のチャネルにおいて約 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値のキャリア移動度を得た。

【0077】

これに対して、同じ特性の有機半導体材料を使用して従来技術によって形成された、配向度が低く残滓が残った有機半導体層による薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度は、約 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ という低い値のものであった。

【0078】

本実施の形態3により、本発明における薄膜トランジスタは、その半導体層が、これを形成する電子機能材料薄膜の内部の電子機能材料分子を良好に密に配向させてその充填密度を向上させ、かつ、電子機能材料分子の間に存在する不要なマトリクス材料分子を除去しているため、電子機能材料としての本来の特性を十分に保持したチャネルの高いキャリア移動度を有する半導体層を用いた薄膜トランジスタとすることができる。

【0079】

上記で、薄膜トランジスタの半導体層として、電子機能材料である有機半導体化合物から形成した有機半導体層を利用するとして説明したが、電子機能材料として半導体性のカーボンナノチューブを使用した無機半導体層を形成して利用しても構わない。また、電子機能材料として有機半導体化合物と半導体性のカーボンナノチューブとを複合させた複合系半導体層を形成して利用しても構わない。

【0080】

また、上記で、マトリクス材料として、光開始剤を添加して感光性を有するようにしたポリフタルアルデヒド系材料を使用して説明したが、熱現像型で加熱によりモノマー化し

て昇華する型の感光性レジスト材料であれば構わない。

【0081】

また、マトリクス材料として、熱現像型で加熱によりモノマー化して昇華する型の感光性レジスト材料として説明したが、マトリクス材料として、エッチング現像液で現像することができるエッチング現像型の感光性レジストを使用しても同様に実施可能である。この場合には、マトリクス材料はエッチング溶液により溶解除去される。

【0082】

また、有機半導体化合物とマトリクス材料の混合比率を約 1 : 1 として説明したが、所望の特性に応じた他の混合比率でもよい。また、混合材料への紫外線照射条件や加熱条件は材料に対して適切な条件で行えば構わない。

【0083】

本発明の薄膜トランジスタは、微小な回路デバイスや高性能電子デバイスなどに適用でき、優れた特性を持つ半導体層を有する薄膜トランジスタとして供することができる。

【0084】

また、本発明の薄膜トランジスタは、ゲート絶縁膜と、ゲート絶縁膜と接触して設けた半導体層と、ゲート絶縁膜の一方の側に接触して半導体層とは反対側に設けたゲート電極と、半導体層の少なくとも一方の側に接触してゲート電極に対して位置合わせしてゲート電極を挟むようにして設けたソース電極、ドレイン電極とを含む薄膜トランジスタであって、半導体層が、少なくとも液晶性有機半導体化合物と半導体性のナノチューブとを複合して形成した複合系半導体層であるように構成したものである。

【0085】

本発明における薄膜トランジスタは、ゲート電極を基板上のボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタとして説明したが、ゲート電極をゲート絶縁膜上に基板とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタの構成においても適用が可能である。

【0086】

また、本発明の実施の形態における薄膜トランジスタの作成において、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極に使用できる物質は、電気導電性で、基板や半導体と反応しないものならば使用可能である。ドーピングしたシリコンや、金、銀、白金、プラチナ、パラジウムなどの貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデンなどの金属や、また、それらの合金も使用できる。その他、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性の有機物も使用できる。特に、ゲート電極は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能であるので、製造を容易にするためにソース電極、ドレイン電極とは異なる材料を使用することも可能である。

【0087】

また、上記ゲート絶縁膜は、電気絶縁性で、基板や電極、半導体と反応しないものならば使用可能である。基板として先に例示した柔軟なもの以外に、シリコン上に通常のシリコン酸化膜をゲート絶縁膜として用いるのも可能であるし、さらに、酸化膜形成後に樹脂などの薄層を設けてもゲート絶縁膜として機能する。また、ゲート絶縁膜として、基板や電極と異なる元素で構成される化合物を CVD や蒸着、スパッタなどで堆積したり、溶液で塗布、吹き付け、電解付着してもよい。また、薄膜トランジスタのゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜として用いることも知られており、強誘電性化合物や強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてもよい。さらに、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系などの誘電率の大きな有機物でもよい。

【0088】

また、本発明の電子機能材料薄膜や薄膜トランジスタは、薄膜形成や半導体層の形成において、従来の低温の薄膜形成技術が使用できるので、フレキシブルな曲げることが可能なプラスチック板や薄いガラス基板の他に、薄い厚さのポリイミドフィルムなどのしなや

かな性質を有する樹脂フィルムなどの基板も使用できる。例えばポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられる。これにより、プラスチックや樹脂フィルムを基板としたしなやかなフレキシブルなペーパーディスプレイあるいはシートディスプレイなどの用途を開くことができる。

【0089】

【0089】
また、ナノチューブは、将来において、カーボン他の材料からなるナノチューブも使用
できる可能性がある。

【 0 0 9 0 】

【0090】
図5は、本発明の電子機能材料薄膜や薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した一例の画像表示装置を示す平面概念図である。図5において、実施の形態3における薄膜トランジスタ（図示省略）を、少なくとも画素のスイッチング素子（図示省略）として複数個を多数配置して設け、アクティブマトリクス型の画像表示装置51（ディスプレイ）を構成する。これにより、プラスチック基板52などの上に、マトリクス型に配置した（図示省略）複数の電極53、54の各交差点55近傍に配置した微細な上記薄膜トランジスタ（図示省略）からなるスイッチング素子（図示省略）で情報信号を良好な特性でON/OFFすることができる。これにより、しなやかな基板を使用した高精細な画像表示装置である、リライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイとすることができ、また、上記電子機能材料薄膜や薄膜トランジスタ（図示省略）を含む半導体回路装置として、ディスプレイの周辺の駆動回路56、56aや制御回路57（コントローラ）として、使用することにより、ディスプレイパネル58と上記回路を一体で製作することになるので、しなやかなリライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイなどの画像表示装置とすることができる。アクティブマトリクス型のディスプレイパネルとして、ペーパーライクあるいはシート状のディスプレイパネルとして、液晶表示方式、有機EL方式、エレクトロクロミック表示方式（ECD）、電解析出方式、電子粉流体方式や干渉型変調（MEMS）方式などによるディスプレイパネル方式を用いることができる。

【 0 0 9 1 】

【0091】
また、上記電子機能材料薄膜や薄膜トランジスタを含んだ半導体回路装置により、携帯機器や無線ＩＣタグ（ＲＦＩＤタグ）などの使い捨て機器、あるいはその他の電子機器などに適用することもできる。

【産業上の利用可能性】

【0092】

【0092】
本発明の電子機能材料の配向処理方法は、電子機能材料の分子をより良好に配向させ、かつ電子機能材料を配向させるマトリクス材料分子を除去することにより、使用する電子機能材料特性をほとんど保持した良好なキャリア移動度特性を有する電子機能材料薄膜なものを簡便に得ることが可能となる。これを半導体層として形成した薄膜トランジスタは、より製造し易く高性能化することができ、これを使用した半導体回路装置をより超小型高性能化させることができる。これらのデバイスを使用して、ペーパーライクあるいはシート状などの画像表示装置や、小型高性能半導体回路装置を使用した携帯機器や、無線ＩＣタグなどの使い捨て機器、あるいはその他の電子機器、ロボット、超小型医療器具、その他の産業分野に利用することができ、その産業上の利用可能性は非常に広く且つ大きい。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】 本発明の電子機能材料の配向処理方法の一例を示すフローチャート

【図 2】 本発明の実施の形態 1 の電子機能材料薄膜の作成工程を示す概念図

【図 2】 本発明の実施の形態 1 の電子機能材料薄膜の作成工程を示す概念図

【図 4】 本発明の実施の形態 3 の薄膜トランジスタの作成工程を示す断面概念図

【図 4】 本発明の実施の形態 3 の薄膜トランジスタの作成工程を示す断面図
【図 5】 本発明の電子機能材料薄膜や薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用

した一例の画像表示装置を示す平面概念図

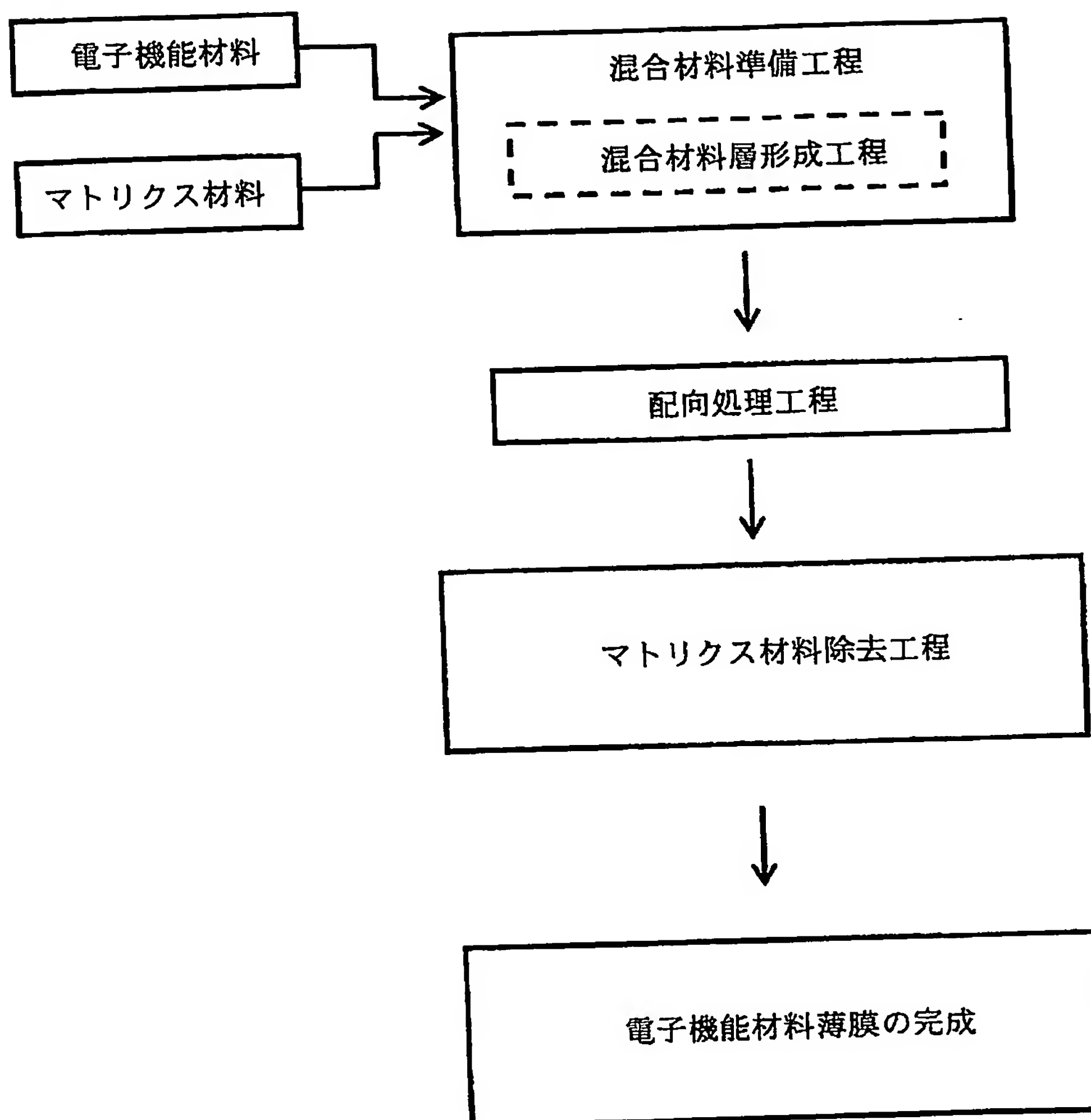
【図6】従来例のカーボンナノチューブを半導体層として使用した薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図

【符号の説明】

【0094】

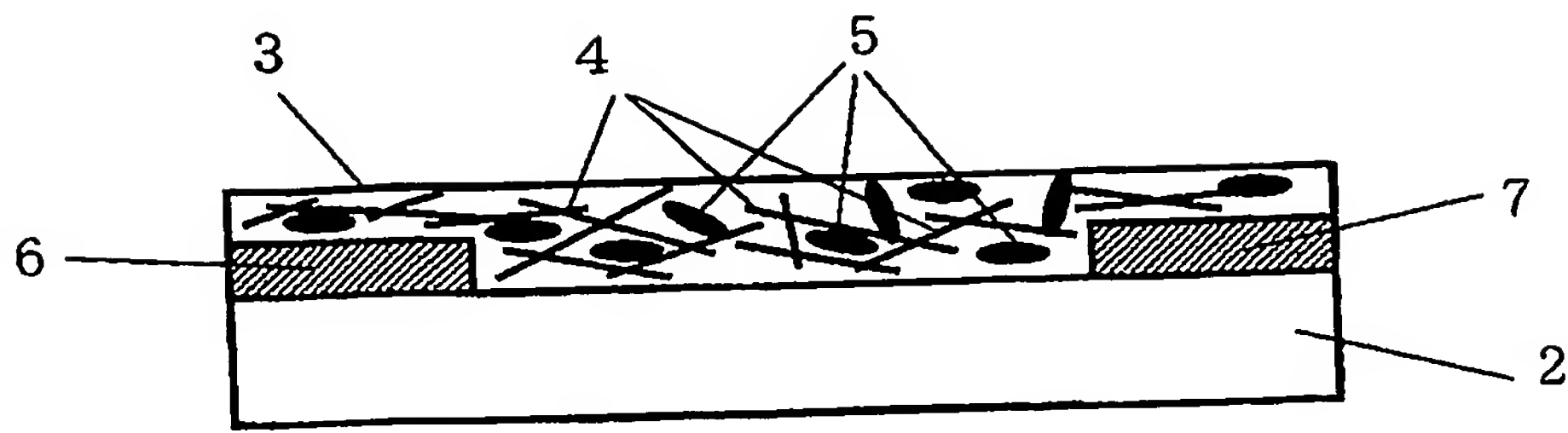
- 1, 11 電子機能材料薄膜
- 2, 61 基板
- 3, 13 混合材料層
- 4 マトリクス材料
- 5 有機半導体化合物
- 6, 7 電極
- 9 ロールコーター
- 15 半導体性のカーボンナノチューブ材料
- 20, 60 薄膜トランジスタ
- 21 有機半導体層
- 23, 62 ゲート絶縁膜
- 25 ゲート電極
- 26, 64 ソース電極
- 27, 65 ドレイン電極
- 51 画像表示装置
- 52 プラスチック基板
- 53, 54 電極
- 55 交差点
- 56, 56a 駆動回路
- 57 制御回路
- 58 ディスプレイパネル
- 63 半導体性のカーボンナノチューブ

【書類名】 図面
【図 1】

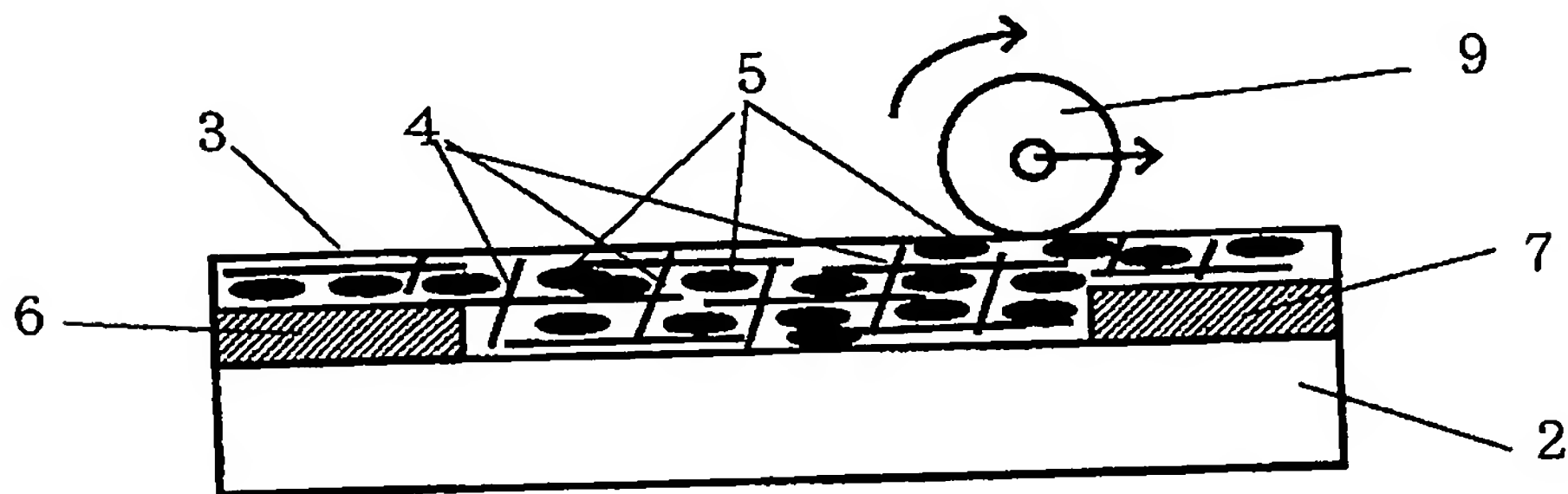


【図2】

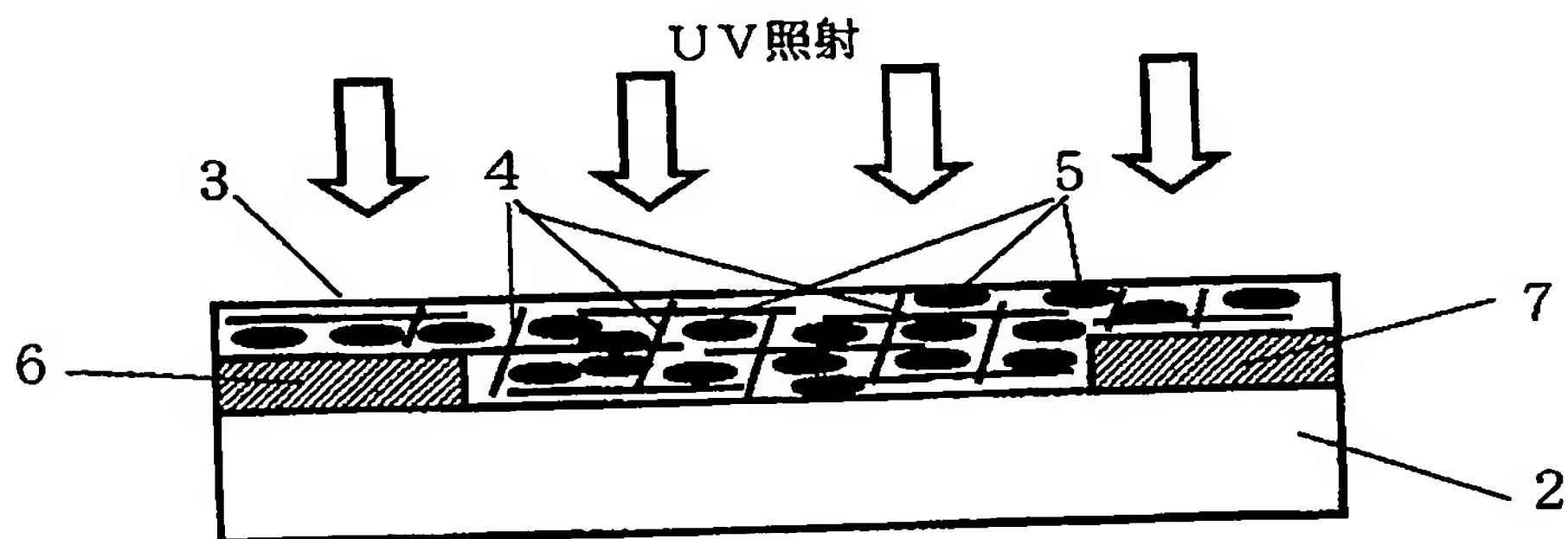
(a)



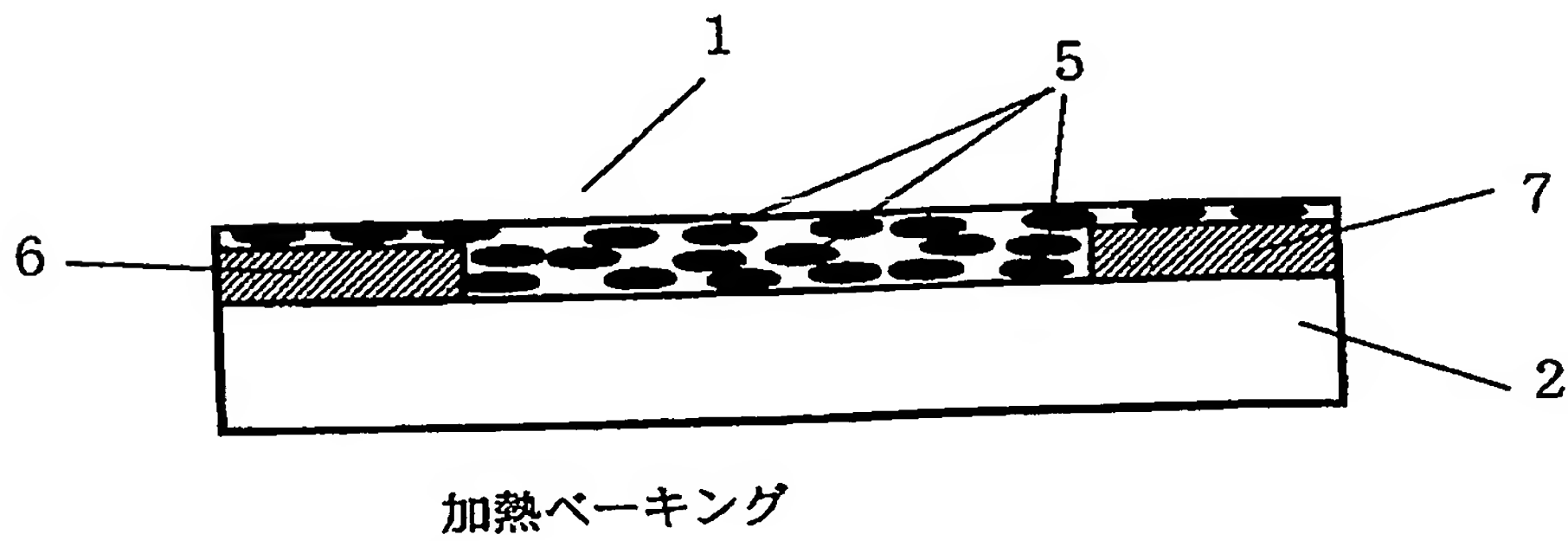
(b)



(c)

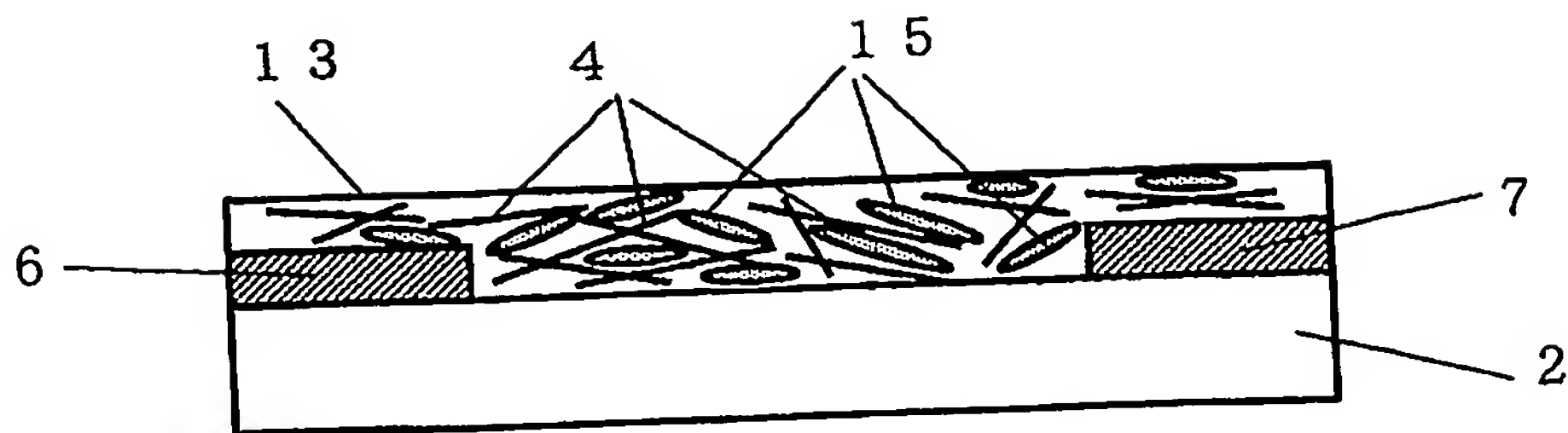


(d)

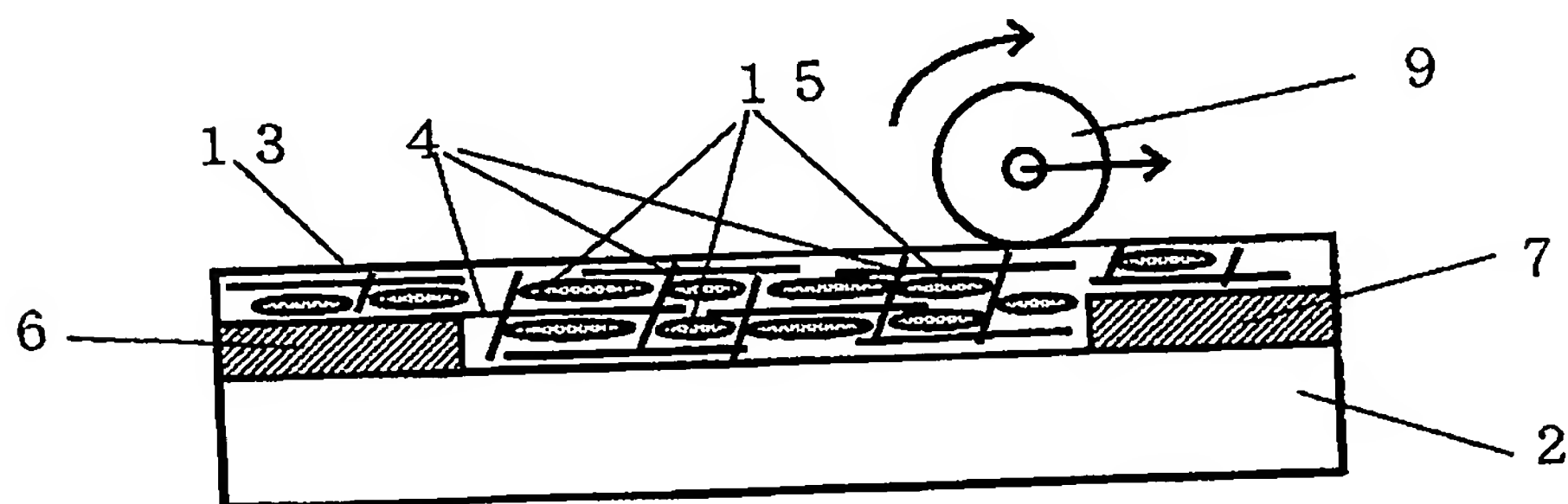


【図 3】

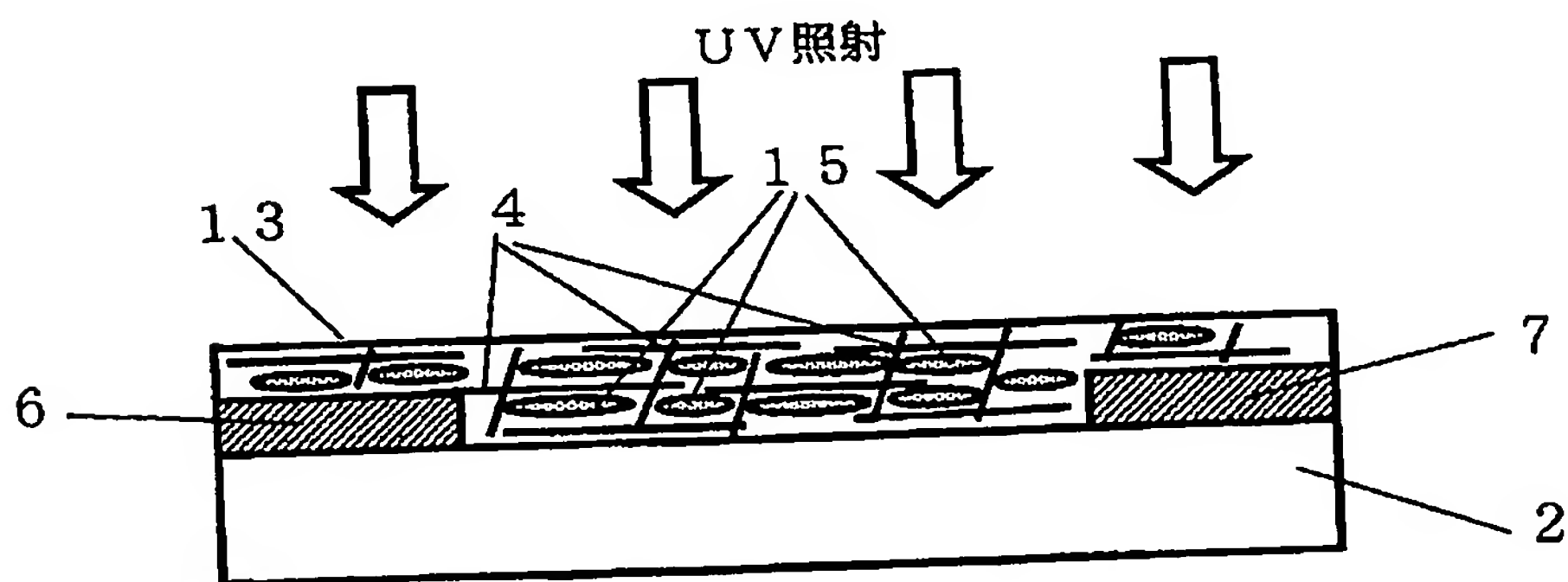
(a)



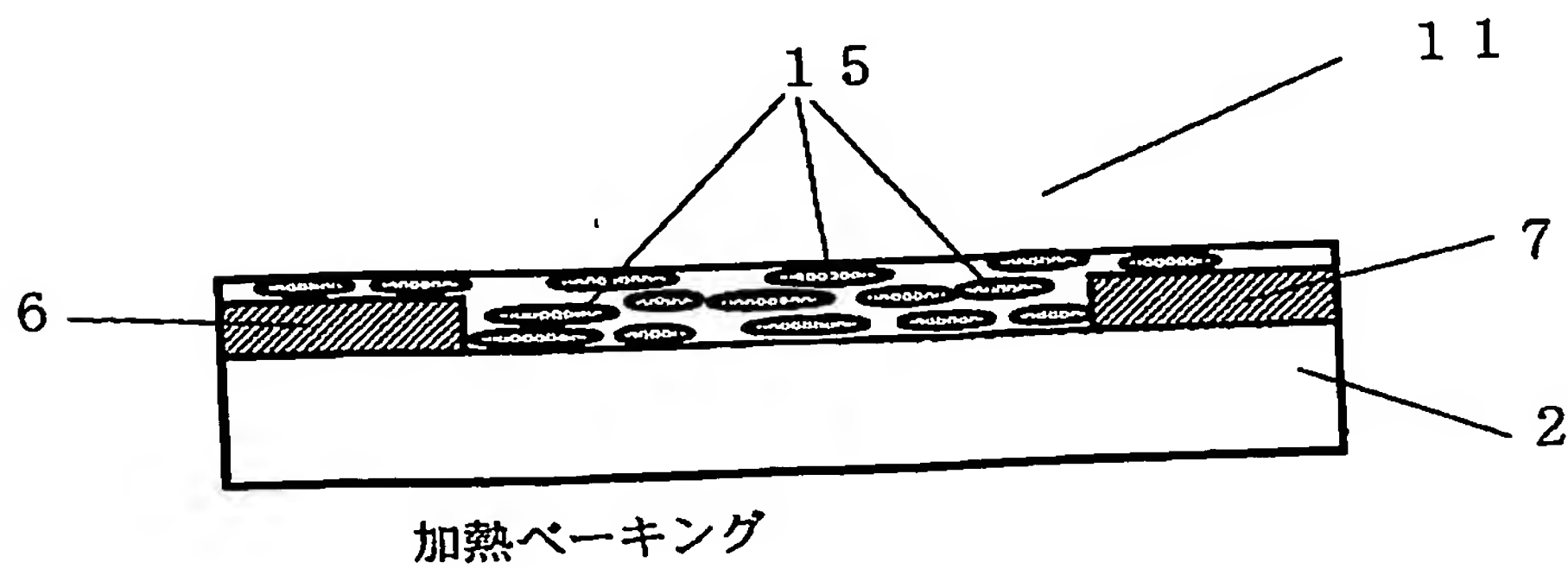
(b)



(c)

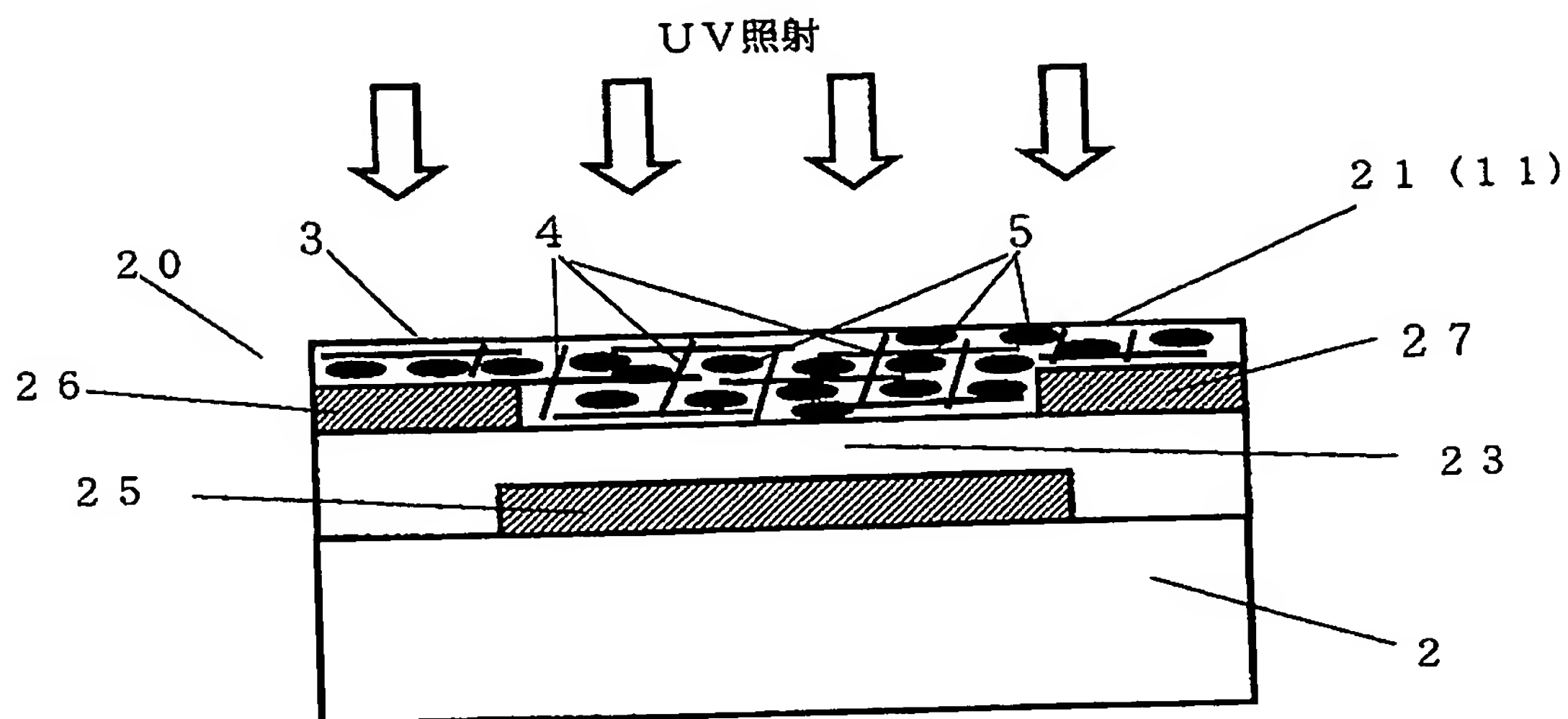


(d)

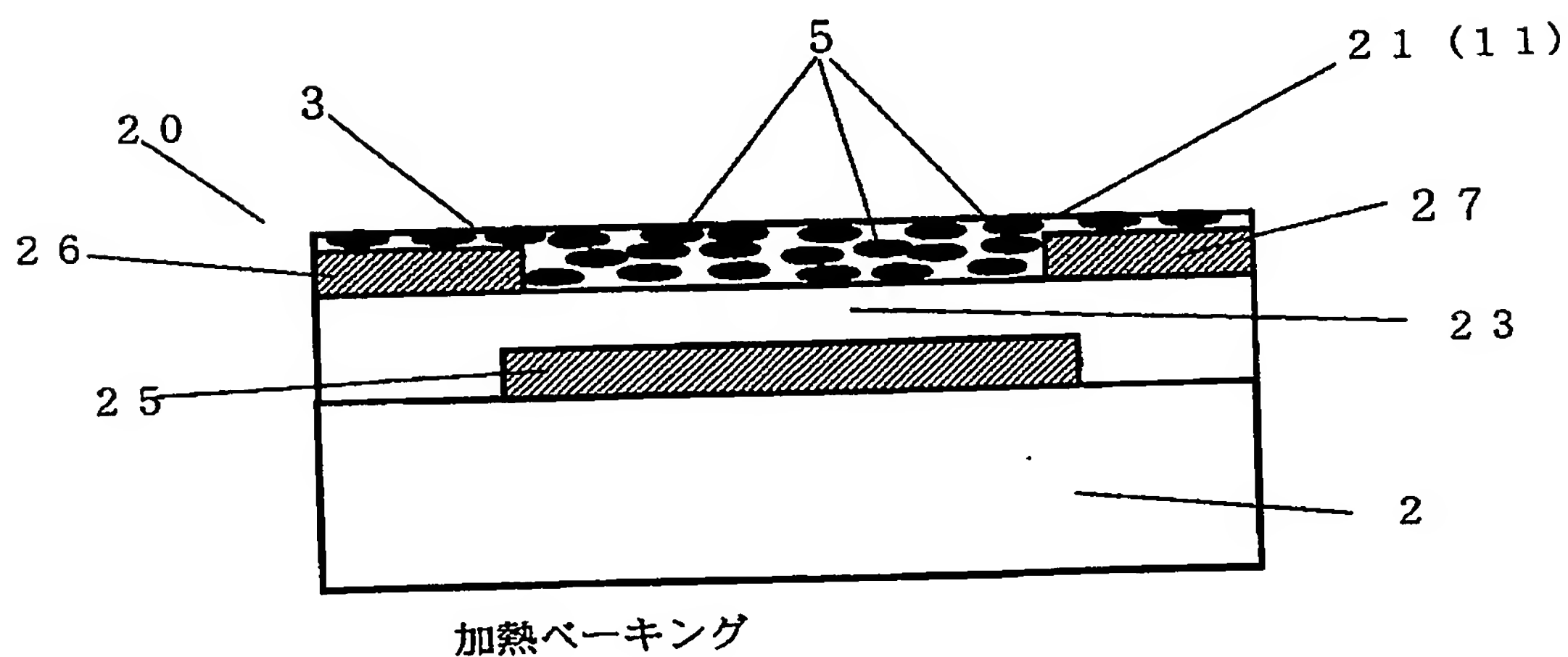


【図 4】

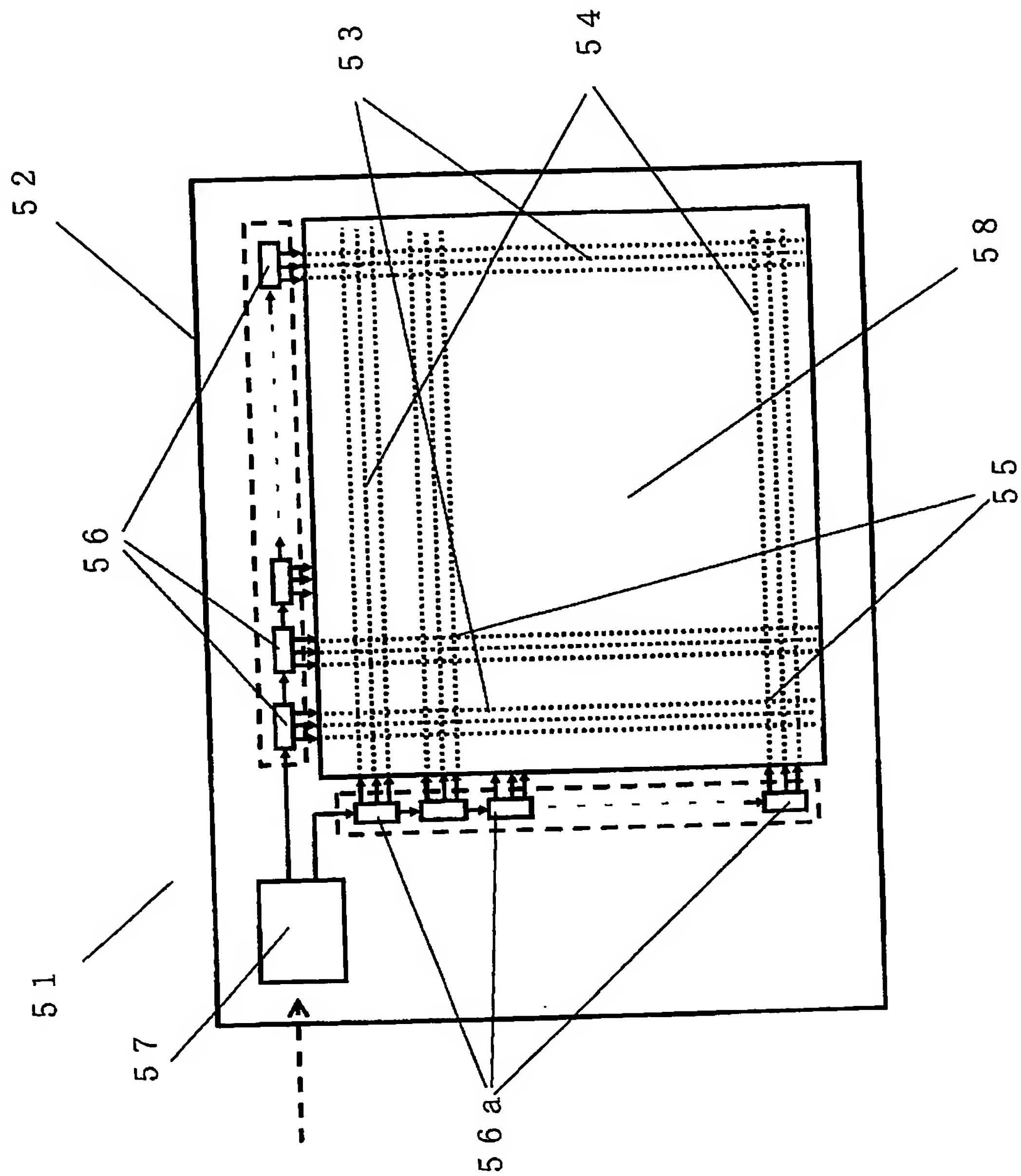
(a)



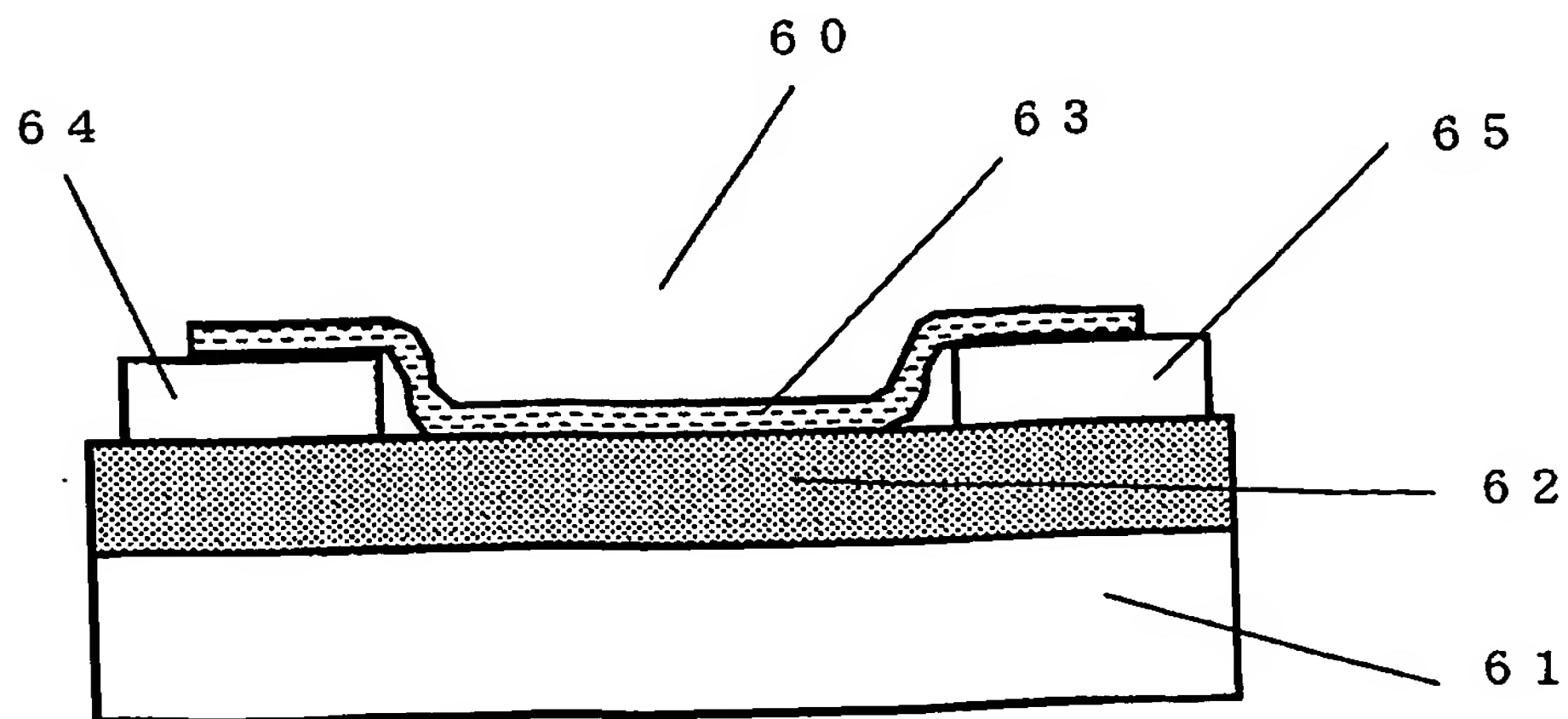
(b)



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 電子機能材料分子をより良好に配向させ、かつその電子機能材料分子を配向させるマトリクス材料分子を除去することにより、さらに電気特性を向上させる電子機能材料の簡便な配向処理方法と、その配向処理方法を利用して特性を向上させた電子機能材料薄膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 混合材料準備工程により、電子機能材料とマトリクス材料とを混合して混合材料を準備し、混合材料層形成工程により、基板上に混合材料を含んだ混合材料層を形成し、塗布形成された混合材料層を、配向処理工程により所定のほぼ一定の方向に配向させ、マトリクス材料除去工程により、配向処理工程によって配向処理された混合材料層の少なくともマトリクス材料を除去させる方法により、電子機能材料を所定の方向に配向させた電子機能材料薄膜を形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 7 9 7 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.